

L6 ANSWER 1 OF 1 WPIDS COPYRIGHT 1998 DERWENT INFORMATION LTD

AN 98-079888 [08] WPIDS

DNC C98-026694

TI New methyl methacrylate resin compsn(s) - has linear and branched methyl methacrylate resin(s), rubbery polymer(s), and high mol. wt. methyl methacrylate polymer particles.

DC A14

PA (SUMO) SUMITOMO CHEM CO LTD

CYC 1

PI JP 09208789 A 970812 (9808)* 9 pp <--

ADT JP 09208789 A JP 96-20141 960206

PRAI JP 96-20141 960206

AB JP09208789 A UPAB: 980223

Methyl methacrylate resin compsn(s). (I) comprising (A), (B), (C) and (D) is new. (A) is linear methyl methacrylate resin(s) with Mw 70,000-200,000 comprising methyl methacrylate unit as major unit 10-90 wt% (B) is branched methyl methacrylate polymer with Mw 80,000-400,000 having Z-average mol. wt. based branching point mol. wt. (Mzb, defined in text) 30,000-500,000 5-80wt% (C) is rubbery polymer(s) 5-50 wt% (D) is high mol. wt. methyl methacrylate polymer particles (D1) or crosslinked methyl methacrylate polymer particles (D2) 0-40 wt%. Extruded sheets prepared from (I) and their preparation are claimed, also.

USE - (I) is useful as material for preparation of extruded sheets used to prepare light fitment cover, bathtub, glazing etc.

ADVANTAGE - (I) gives fabricated articles having uniform thickness and improved impact resistance.

Dwg. 0/1

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 9 - 208789

(43) 公開日 平成 9 年 (1997) 8 月 12 日

(51) Int. Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C08L 33/10	LJB			
B29D 7/00				
C08L 21/00	LBK			
51/04	LKY			
// B29K 33:04				

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 9 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平 8 - 20141
(22) 出願日 平成 8 年 (1996) 2 月 6 日

(71) 出願人 000002093
住友化学工業株式会社
大阪府大阪市中央区北浜 4 丁目 5 番 33 号
(72) 発明者 前川 智博
愛媛県新居浜市惣開町 5 番 1 号 住友化学
工業株式会社内
(72) 発明者 坂本 隆
愛媛県新居浜市惣開町 5 番 1 号 住友化学
工業株式会社内
(74) 代理人 弁理士 久保山 隆 (外 1 名)

(54) 【発明の名称】 メタクリル酸メチル系樹脂組成物、それを用いた押出板およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 複雑な形状または高い面積展開率となる 2 次成形を行っても、成形品の板厚の薄肉化が少なく、かつ成形後の耐衝撃性も改良されたメタクリル酸メチル系樹脂組成物およびそれを用いた押出板を提供する。

【解決手段】 特定の直鎖状メタクリル酸メチル系重合体、特定の分岐構造を有するメタクリル酸メチル系重合体、ゴム状重合体および必要により高分子量のメタクリル酸メチル系重合体粒子または架橋メタクリル酸メチル系重合体粒子を含有する組成物が、それを用いて押出板とし、更に成形品とした時、成形品の偏肉が少なくなる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 重量平均分子量が7万～20万であるメタクリル酸メチルを主成分とする直鎖状メタクリル酸メチル系重合体(A)を10～90重量%、重量平均分子量が8万～40万であり、Z平均分子量を用いて規定される分岐点間分子量が3万～50万である分岐構造を有するメタクリル酸メチル系重合体(B)を5～80重量%、ゴム状重合体(C)を5～50重量%、高分子量のメタクリル酸メチル系重合体粒子または架橋メタクリル酸メチル系重合体粒子(D)を0～40重量%含有してなるメタクリル酸メチル系樹脂組成物。

【請求項2】 分岐構造を有するメタクリル酸メチル系重合体(B)が、その重合体のうち分子量30万以上のものの割合が、その重合体のクロロホルム中25℃における還元粘度が0.7dl/g以下の時、 $\{ [14 \times \text{該還元粘度値} - 6.8] \sim [14 \times \text{該還元粘度値} + 11.2] \}$ (重量%)、還元粘度が0.7dl/g以上の時、 $\{ [40 \times \text{該還元粘度値} - 25] \sim [40 \times \text{該還元粘度値} - 7] \}$ (重量%)である請求項1記載のメタクリル酸メチル系樹脂組成物。

【請求項3】 請求項1記載のメタクリル酸メチル系樹脂組成物を押出成形してなり、重量平均分子量が7万～20万であるメタクリル酸メチルを主成分とする直鎖状メタクリル酸メチル系重合体(A)を10～90重量%、重量平均分子量が8万～40万であり、Z平均分子量を用いて規定される分岐点間分子量が3万～50万である分岐構造を有するメタクリル酸メチル系重合体(B)を5～80重量%、ゴム状重合体(C)を5～50重量%、高分子量のメタクリル酸メチル系重合体粒子または架橋メタクリル酸メチル系重合体粒子(D)を0～40重量%含有するメタクリル酸メチル系樹脂押出板。

【請求項4】 メタクリル酸メチル系樹脂組成物を2本以上のロールを介して溶融板状物から押出板を製造する方法において、請求項1記載のメタクリル酸メチル系樹脂組成物を用い、最終ロールから剥離直後で、該ロールに接触していない側の樹脂板の表面温度(Ts)を、該メタクリル酸メチル系樹脂の熱変形温度(Th)+(5℃～50℃)とし、最終ロールから剥離後の該樹脂板の表面温度をThまで下げるのに、該樹脂シートの厚みをmmで表した数値の5倍以上の数値を秒数とした時間をかけ、最終ロール/引取りロールの周速差を1/0.900～1/0.995とすることを特徴とする請求項3記載のメタクリル酸メチル系樹脂押出板の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、メタクリル酸メチル系樹脂組成物、それを用いた押出板およびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 メタクリル酸メチル系樹脂は剛性があり、透明性に優れ、かつ耐候性にも優れることから、看板、導光体、照明カバー、カーポートの屋根、自動販売機の前面板、ショーケース、浴槽等の用途に広く用いられている。これらの用途においては、メタクリル酸メチル系樹脂を金型内に充填した後、加熱溶融させ冷却固化して得られるプレス成形板や、メタクリル系樹脂を溶融した後、Tダイ、ロールユニットを通過させて延伸冷却して得られる押出成形板や、金型内に充填し冷却固化させた射出成形板が採用されており、該成形板をさらに加熱して2次成形加工を行って所望の形状としている。

【0003】 この2次成形加工方法としては、例えば、フリーブロー成形、フリーバキューム成形、突上げ成形、リッジ成形、ストレート成形、ドレープ成形、リバースドロー成形、エアスリップ成形、プラグアシスト成形、プラグアシストリバースドロー成形法等が挙げられる。これらの成形方法は材料の延伸を伴うが、最近になって照明カバーや浴槽のごとく高延伸成形や、成形技術自体の向上により成形品形状の複雑化が進んできている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 従来のメタクリル酸メチル系樹脂材料では、板状に成形した後、複雑な形状または高い面積展開率となる2次成形を行った場合、成形品が局部的に薄くなる現象が発生し、後加工工程や輸送工程の他、実際に使用している間にその部分から亀裂が入り、折角の商品価値を台無しにしてしまうことがある。

【0005】 そのため、該材料にアクリル系ゴムやジェン系ゴムのごとく弾性を持った成分を含有させて、薄肉化した箇所の強度を高める試みが行われてきた。しかしながら、これらの弾性体を含有させた場合、ある程度の耐衝撃性改良効果は認められるが、板厚自体が薄いため限界が出てきてしまう。また押出板から2次成形加工を行うと、押出流れ方向(MD方向)、押出幅方向(TD方向)で成形後の板厚に差が出てきてしまい、偏った肉厚の成形品となってしまうことがあった。

【0006】 そこで本発明者は、複雑な形状または高い面積展開率となる2次成形を行っても、成形品の板厚の薄肉化が少なく、かつ成形後の耐衝撃性も改良されたメタクリル酸メチル系樹脂組成物およびそれを用いた押出板について鋭意検討した結果、特定の直鎖状メタクリル酸メチル系重合体、特定の分岐構造を有するメタクリル酸メチル系重合体、ゴム状重合体および必要によりメタクリル酸メチル系重合体粒子を含有する組成物が、それを用いて押出板を製造し、さらに成形した場合に、その成形品の偏肉が少なくなることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0007】

【課題を解決するための手段】 すなわち本発明は次のと

おりである。

(1) 重量平均分子量が7万~20万であるメタクリル酸メチルを主成分とする直鎖状メタクリル酸メチル系重合体(A)を10~90重量%、重量平均分子量が8万~40万であり、Z平均分子量を用いて規定される分岐点間分子量が3万~50万である分岐構造を有するメタクリル酸メチル系重合体(B)を5~80重量%、ゴム状重合体(C)を5~50重量%、高分子量のメタクリル酸メチル系重合体粒子または架橋アクリル系重合体粒子(D)を0~40重量%含有してなるメタクリル酸メチル系樹脂組成物。

(2) 前記(1)記載のメタクリル酸メチル系樹脂組成物を押出成形してなり、重量平均分子量が7万~20万であるメタクリル酸メチルを主成分とする直鎖状メタクリル酸メチル系重合体(A)を10~90重量%、重量平均分子量が8万~40万であり、Z平均分子量を用いて規定される分岐点間分子量が3万~50万である分岐構造を有するメタクリル酸メチル系重合体(B)を5~80重量%、ゴム状重合体(C)を5~50重量%、高分子量のメタクリル酸メチル系重合体粒子または架橋メタクリル酸メチル系重合体粒子(D)を0~40重量%含有するメタクリル酸メチル系樹脂押出板。

(3) メタクリル酸メチル系樹脂組成物を2本以上のロールを介して溶融板状物から押出板を製造する方法において、請求項1記載のメタクリル酸メチル系樹脂組成物を用い、最終ロールから剥離直後で、該ロールに接触していない側の樹脂板の表面温度(Ts)を、該メタクリル酸メチル系樹脂の熱変形温度(Th)+(5℃~50℃)とし、最終ロールから剥離後の該樹脂板の表面温度をThまで下げるのに、該樹脂シートの厚みをmmで表した数値の5倍以上の数値を秒数とした時間をかけ、最終ロール/引取りロールの周速差を1/0.900~1/0.995とすることを特徴とする前記(3)記載のメタクリル酸メチル系樹脂押出板の製造方法。以下、本発明を詳細に説明する。

【0008】

【発明の実施の形態】本発明において用いられるメタクリル酸メチル系重合体とは、その構成単位としてメタクリル酸メチル単位を50重量%以上、好ましくは70重量%以上含有するものであり、メタクリル酸メチル単位を50重量%以上含有する限りその一部がメタクリル酸メチルと共重合可能な単官能の不飽和単量体単位で置き換えられたものであってもよい。該共重合可能な単官能不飽和単量体単位は該重合体中に1重量%以上含まれていることが好ましく、さらに好ましくは3重量%以上であり、3から20重量%の場合が特に好ましい。

【0009】該共重合可能な単官能不飽和単量体としては、例えばメタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸ベンジル、メタクリル酸2-エチルヘキシ

ル、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル等のメタクリル酸エステル類、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸フェニル、アクリル酸ベンジル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸2-ヒドロキシエチル、等のアクリル酸エステル類、メタクリル酸、アクリル酸などの不飽和酸類、スチレン、 α -メチルスチレン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等が挙げられる。

【0010】本発明の直鎖状メタクリル酸メチル系重合体(A)の重量平均分子量(Mw)は7万~20万、好ましくは8万~15万である。重量平均分子量(Mw)が7万未満であると成形品の機械的物性が低下する。また20万を超えると溶融流動性が低くなり成形しにくくなる。

【0011】本発明のメタクリル酸メチル系重合体(B)の重量平均分子量(Mw)は8万~40万、好ましくは15万~30万である。重量平均分子量(Mw)が8万未満であると成形品の機械的強度が不十分であり、40万を超えると溶融流動性が低くなり成形しにくくなる。

【0012】本発明のメタクリル酸メチル系重合体(B)は、そのZ平均分子量(Mz)を用いて規定される分岐点間分子量(Mzb)が3万~50万のものであり、好ましくは5万~20万のものである。該分岐点間分子量(Mzb)が3万未満の場合は機械的強度が不十分である。50万を超えると2次成形後の偏肉抑制効果が小さくなる傾向がある。

【0013】ここで重量平均分子量(Mw)、Z平均分子量(Mz)とは、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー(GPC)と示差屈折率計により求められた値である。この求め方は、例えば1984年版、高分子学会編の「高分子特性解析」(共立出版)24頁~55頁に記載されている。

【0014】分岐点間分子量とは、分岐構造を有するポリマーにおいて分岐点から次の分岐点までの分子量の平均値を意味し、Z平均分子量(Mz)を用いて規定される。この分岐点間分子量(Mzb)は、日本ゴム協会誌、第45巻、第2号、105~118頁「キャラクターゼーション」の記載に基づき、下記[数1]、[数2]式より算出される。

【0015】

【数1】 $\{ [\eta_1] / [\eta_2] \}^{10/6} = \{ (1 + Bz/6)^{0.5} + 4Bz/3\pi \}^{-0.5}$

【0016】

【数2】 $Mzb = Mz / Bz$

【0017】上記[数1]において、 $[\eta_1]$ は、直鎖状メタクリル酸メチル重合体標準試料のGPC溶出時間に対する極限粘度と絶対分子量との積の関係を示す普遍校正曲線を用いて得られる測定対象の重合体の絶対分子量に対する極限粘度の関係を示す校正曲線において、分

子量がMz値に対応する極限粘度である。 $[\eta]$ は、直鎖状のメタクリル酸メチル重合体標準試料の絶対分子量に対する極限粘度の関係を示す校正曲線において、測定対象の重合体と同じ分子量Mz値に対応する極限粘度である。Bzは、Z平均分子量Mzにおける分岐点の数である。

【0018】本発明における分岐構造を有するメタクリル酸メチル系重合体(B)は、その重合体のうち分子量30万以上のものの割合は、その重合体のクロロホルム中25℃における還元粘度が0.7dl/g以下の時、 $\{[14 \times \text{該還元粘度値} - 6.8] \sim [14 \times \text{該還元粘度値} + 11.2]\}$ (重量%)、該重合体の還元粘度が0.7dl/g以上の時、 $\{[40 \times \text{該還元粘度値} - 25] \sim [40 \times \text{該還元粘度値} - 7]\}$ (重量%)にあることが好ましい。なお、本発明で表す還元粘度とは、その測定する重合体の溶液濃度が1g/dlでの値である。本明細書においては特に別途規定しない限り、分子量は直鎖状メタクリル酸メチル重合体の分子量に換算した値を意味するものである。分子量30万以上の割合が上記の範囲内の方が、流動性及び耐溶剤性及び機械的強度のバランスが優れている。

【0019】本発明における分岐構造を有するメタクリル酸メチル系重合体(B)の架橋度は、ゲル分率(全重合体重量に対するアセトン不溶部分の重量%)で表して、通常3%以下、好ましくは1%以下、さらに好ましくはほぼ0%である。

【0020】分岐構造を有するメタクリル酸メチル系重合体(B)は、前述の構成単位の単量体に、所定量の多官能の構成単位となる成分、必要によりさらに連鎖移動剤及び/または重合開始剤を加えて重合することによって得られる。多官能性の構成単位となる成分の量は、メタクリル酸メチル(及び単官能性単量体)に対し、通常は0.02から1重量部である。

【0021】共重合可能な多官能単量体としては、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、テトラエチレングリコールジ(メタ)アクリレート等のエチレングリコールまたはそのオリゴマーの両末端水酸基をアクリル酸またはメタクリル酸でエステル化したもの；ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、ブタンジオールジ(メタ)アクリレート等の2価のアルコールの水酸基をアクリル酸またはメタクリル酸でエステル化したもの；トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール等の多価アルコールまたはこれら多価アルコール誘導体をアクリル酸またはメタクリル酸でエステル化したもの；ジビニルベンゼン等が挙げられる。

【0022】連鎖移動剤としては、メタクリル酸メチルの重合に用いられる周知のものでよい。この中には、連

鎖移動官能基を1つ有する単官能の連鎖移動剤および連鎖移動官能基を2つ以上有する多官能連鎖移動剤とがある。単官能連鎖移動剤としては、アルキルメルカプタン類、チオグリコール酸エステル類等が挙げられ、多官能連鎖移動剤としては、エチレングリコール、ネオペンチルグリコール、トリメチロールプロパン、ジトリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、トリペンタエリスリトール、ソルビトール等の多価アルコール水酸基をチオグリコール酸または3-メルカプトプロピオン酸でエステル化したものが挙げられる。

【0023】連鎖移動剤および多官能単量体の量は、該単官能単量体1モル当たり、該連鎖移動剤の量が 1×10^{-5} モル $\sim 5 \times 10^{-3}$ モル、該多官能単量体の量がその官能基数が $1 \times 10^{-5} \sim \{\text{該連鎖移動剤(モル)} - 2.5 \times 10^{-4}\}$ モルとなる範囲である。

【0024】分岐構造を有するメタクリル酸メチル系重合体(B)の重量平均分子量は、一般に主として用いる該多官能単量体の濃度、連鎖移動剤の濃度及びラジカル開始剤の濃度に支配される。重量平均分子量の調整は、該架橋剤濃度を増加すると重量平均分子量は大きくなり、逆に連鎖移動剤を増加すると小さくなることを考慮して、該多官能単量体の上記濃度範囲内及び連鎖移動剤の濃度の範囲内で適宜変更することを行う。

【0025】分岐点間分子量は、主として、該多官能単量体濃度によって調整できる。該多官能単量体濃度が高いほど、分岐点間分子量は小さくなる。また連鎖移動剤については、多官能連鎖移動剤の濃度が高いほど分岐点間分子量は小さくなる。分子量30万以上の割合は、多官能単量体の濃度が高いほど多くなる。

【0026】重合開始剤の使用量は、重合方法に応じた周知の適量でよく、単量体または単量体混合物100重量部に対して0.001 \sim 1重量部程度、好ましくは0.01 \sim 0.7重量部である。なお重合開始剤の量が多いほど、重量平均分子量が小さくなるのは、本発明のメタクリル酸メチル系重合体(A)、(B)とも、周知の一般的なメタクリル系重合体と同様である。

【0027】本発明のメタクリル酸メチル系重合体(A)、(B)を得る方法としては、工業的にアクリル樹脂を製造する周知の方法を用いる。つまり懸濁重合法、連続塊状重合法、乳化重合法である。特に懸濁重合、連続塊状重合が適している。

【0028】該メタクリル酸メチル系樹脂組成物中の直鎖状メタクリル酸メチル系重合体(A)の割合は10 \sim 90重量%である。10重量%未満であると成形品を2次成形する際に熱収縮が大きくなる傾向がある。90重量%を超えると成形品を2次成形しても偏肉抑制効果が得られにくい。

【0029】該メタクリル酸メチル系樹脂組成物中の分岐構造を有するメタクリル酸メチル系重合体(B)の割

合は5~80重量%である。5重量%未満であると成形品を2次成形しても偏肉抑制効果が得られにくい。80重量%を超えると成形品を偏肉抑制効果は高くなるが、成形品の機械物性が低下する。

【0030】本発明におけるゴム状重合体(C)として、例えば、ポリブタジエンゴム、アクリロニトリル/ブタジエン共重合体ゴム、スチレン/ブタジエン共重合体ゴムなどのジェン系ゴム、ポリブチルアクリレート、ポリプロピルアクリレート、ポリ-2-エチルヘキシルアクリレートなどのアクリル系ゴム、及びエチレン/プロピレン/非共役ジェン系ゴム等が挙げられる。さらに、アクリル系多層構造重合体または5~80重量部の上記ゴム状重合体にエチレン性不飽和単量体なかでもアクリル系不飽和単量体95~20重量部をグラフト重合したグラフト共重合体を用いることもできる。

【0031】アクリル系多層構造重合体は、ゴム弾性の層またはエラストマーの層を20~60重量部を内在させるものであって、最外には硬質層を有するもので、最内層として硬質層をさらに含む構造のものでも良い。ゴム弾性の層またはエラストマーの層とは、ガラス転移点(T_g)が25℃未満のアクリル系重合体の層であり、低級アルキルアクリレート、低級アルキルメタクリレート、低級アルコキシアクリレート、シアノエチルアクリレート、アクリルアミド、ヒドロキシ低級アルキルアクリレート、ヒドロキシ低級アルキルメタクリレート、アクリル酸、メタクリル酸等のモノエチレン性不飽和単量体の一種以上をアクリルメタクリレートや前述の多官能単量体で架橋させた重合体からなる。硬質層とは、T_gが25℃以上のアクリル系重合体の層であり、炭素数1~4個のアルキル基を有するアルキルメタクリレート、アルキルアクリレート、スチレン、置換スチレン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等の共重合可能な単官能単量体の重合体からなり、さらに多官能単量体を加えて重合させた架橋重合体でも構わない。なお、これらの重合体は、例えば、特公昭55-27576号公報または特開平6-80739号公報や特開昭49-23292号公報に記載のものが該当する。

【0032】ゴム状重合体にグラフト共重合するのに用いられるエチレン性単量体およびそれらの混合物としては、スチレン、アクリロニトリル、アルキル(メタ)アクリレートなどが挙げられる。これらのグラフト共重合体としては、特開昭55-147514号公報や特公昭47-9740号公報に記載のものを用いることができる。

【0033】該メタクリル酸メチル系樹脂組成物中のゴム状重合体(C)の割合は5~50重量%である。5重量%未満であると成形品の耐衝撃性が充分でなく、50重量%を超えると成形品の剛性が低下する。

【0034】本発明において、2次成形の際さらなる偏肉抑制効果を期待せしめるには、該メタクリル酸メチル

系樹脂組成物に、第4成分として高分子量のメタクリル酸メチル系重合体粒子または架橋メタクリル酸メチル系重合体粒子(D)を混在させれば良い。

【0035】高分子量のメタクリル酸メチル系重合体とは、メタクリル酸メチル及び前述の単官能不飽和単量体の単独または共重合体粒子であり、重量平均分子量(M_w)が50万~500万のものである。架橋メタクリル酸メチル系重合体粒子とは、メタクリル酸メチル及び前述の単官能不飽和単量体の1種以上と前述の多官能単量体の1種以上を共重合させた、ゲル分率が10%以上の粒子である。いずれの粒子もT_gが50℃以上のものが好ましく、粒子自体が多層構造となっても何ら問題はない。

【0036】該重合体粒子は、前述の単量体の混合物を懸濁重合法、マイクロ懸濁重合法、乳化重合法、分散重合法等の手法を用いて球状に重合せしめたものである。例えば特開平5-155907号公報、特開平6-41387号公報記載の粒子が該当する。

【0037】該重合体粒子の粒径は特に限定はされないが、0.1~100μm程度である。粒径があまりに小さすぎると、2次成形時の偏肉抑制効果が小さくなる傾向が有り、大きすぎると成形品の耐衝撃性が低下してしまう。

【0038】該メタクリル酸メチル系樹脂組成物中のメタクリル酸メチル系重合体粒子(D)の割合は40重量%までである。40重量%を超えて含有させると、成形品の耐衝撃性が大きく低下してしまう。

【0039】(A)~(D)成分を混合し樹脂組成物とするには、周知の熱可塑性樹脂の混合方法を用いることができる。例えば、各成分をヘンシェルミキサーやタンブラーのことで機械的な混合を行い、バンバリーミキサーや一軸、二軸の押出機で熔融混練する方法がある。

【0040】得られた樹脂組成物は2次成形を行うために板状の成形品に加工する。プレス成形や射出成形や押出成形等があるが、この中でも押出成形が板厚精度が高く大量生産に向いているため、好適に用いられている。

【0041】該メタクリル酸メチル系樹脂組成物を押出板とするには、一軸、二軸の押出機等で熔融混練した後、基本的には2本以上のロールを介して樹脂板を製造する方法であり、例えば「プラスチック加工技術便覧」(昭和54年10月20日 日刊工業新聞社発行)254~260頁:特公昭61-46305号公報などに記載のごとく「押出機」「ダイ」「艶付きロールユニット(ポリシングロール機)」「ローラーテーブル」「耳切り装置」「引取りロール」「切断、積重ね装置」の構成の装置を用いるいわゆる押出成形法がある。

【0042】本発明のメタクリル酸メチル系樹脂組成物からなる押出板の板厚は、概ね50μm~10mm程度のものであるが、特に限定されない。

【0043】本発明のメタクリル酸メチル系樹脂組成物

からなる押出板は、世間一般的な押出板の製造条件では押出方向(MD方向)加熱収縮率が大きくなる傾向があるが、2本以上のロールを介して熔融板状物から押出板を製造する方法に於いて、最終ロールから剥離直後で、該ロールに接触していない側の樹脂板の表面温度(T_s)を、該メタクリル酸メチル系樹脂の熱変形温度(T_h) + ($5^{\circ}\text{C} \sim 50^{\circ}\text{C}$)とし、最終ロールから剥離後の該樹脂板の表面温度を T_h まで下げるのに、該樹脂板の厚みをmmで表した数値の5倍以上の数値を秒数とした時間をかけ、最終ロール/引取りロールの周速差を1/0.900~1/0.995とすることにより、通常の押出板と同等もしくはそれ以上の低加熱収縮性を付与させることが可能である。

【0044】 T_s の調節は、ロールユニットにかける前の押出されたまたは圧延された熔融板状樹脂の温度を調整すること、各ロールの温度を調整すること、ロールでの滞留時間を調節すること、ロールに接触中の樹脂シートを外部から加熱することなどの方法の一つまたはこれらの組み合わせによって行うが、これらは特公昭61-46305号公報にも記載にあるごとく、当業者にとって極めて容易に行うことが出来る。

【0045】 T_s が $T_h + 5^{\circ}\text{C}$ 未満であると、該押出板の2次成形の際、大きく収縮する傾向がある。 T_s が $T_h + 50^{\circ}\text{C}$ を超えると、ロールからの樹脂板の剥離が円滑に行われず、いわゆるタックマークが発生し樹脂板の品質を低下させる傾向となる。

【0046】ロールユニットを離れた樹脂板は、自然冷却されるのが一般的であるが、本発明では冷却速度を調節した方が2次成形の際の熱収縮を抑えることができる。つまり、最終ロールから剥離後の樹脂板の表面温度(T_s)を冷却するのに、該樹脂板の厚みをmmで表した数値の5倍以上の数値を秒数とした時間をかけて、熱変形温度(T_h)まで下げる。冷却時間がこの条件より短いと、該押出板の2次成形時のMD方向の熱収縮が大きくなる傾向がある。なおこの時間は、あまりにも長くなると生産性が低下してくるので100倍程度までである。

【0047】樹脂板の冷却時間の調節は、周知の冷却方法で T_s の温度の推移を確認しながら行えばよい。例えば、最終ロールの後で樹脂板が通過するローラーテーブルを、電熱や熱媒を通して温度調節が出来る構造のものを、樹脂板の冷却速度を調節する；最終ロールを剥離した樹脂板が通過する雰囲気温度を調節して樹脂板の冷却速度を調節する；最終ロール剥離後の樹脂板を外部から加熱する等の方法がある。これらの方法を2種以上組み合わせても良い。

【0048】最終ロール/引取りロールの周速差は1/0.900~1/0.995とするのが好ましい。最終ロールの速度を1とした場合、引取りロールの速度が0.900未満であると、使用する材料によっては押出

板が蛇行を起こしてしまうことがある。0.995を超えると2次成形時の熱収縮が大きくなる傾向がある。各ロールの速度調節は同業者において極めて容易に行うことができる。

【0049】上記の冷却条件を経由すれば、以降は周知の工程を経て押出板を得る。

【0050】本発明のメタクリル酸メチル系樹脂組成物は、必要に応じて離型剤、紫外線吸収剤、着色剤、酸化防止剤、熱安定剤、可塑剤、蛍光増白剤、難燃剤等の一般的なアクリル樹脂に添加可能な各種添加剤を混在させても何ら問題はない。

【0051】

【発明の効果】本発明のメタクリル酸メチル系樹脂組成物は、通常のメタクリル酸メチル系樹脂であれば、薄肉化が著しくなるような複雑な形状や高い面積展開率となる2次熱成形を施しても、薄肉化を少なくできる上に、耐衝撃性も向上させることが可能である。さらに該樹脂組成物を押出板に加工した後に2次成形を行った場合、MD方向とTD方向に延伸された板厚の差を小さくすることが出来る。従って、該メタクリル酸メチル系樹脂押出板は、照明カバー、浴槽、各種グレージング等、比較的複雑な2次成形を伴う用途に好適に用いることが出来る。

【0052】

【実施例】以下、実施例によって本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれら実施例によってなんら制限されるものではない。尚、評価方法は次の通りである。

(1) 還元粘度(η_{sp}/C) : JIS Z8803 に準拠し、還元粘度は1g/dlの濃度での値であり、クロロホルム溶液、 25°C で測定し求めた(dl/g)。

(2) 重量平均分子量(M_w)及びZ平均分子量(M_z) : 示差屈折率計及び粘度計付きゲルパーミエーションクロマトグラフィー(Watersウォーターズ社製GPC150-CV)を用い、標準メタクリル酸メチル重合体の[分子量-溶出時間]校正曲線から求めた。

(3) 分岐点間分子量($M_z b$) : 上記校正曲線および標準メタクリル酸メチル重合体のGPC溶出時間に対する極限粘度の関係を示す校正曲線とから絶対分子量に対する極限粘度の関係を示す校正曲線を求め、この校正曲線を用いて分子量 M_z 値に対応する極限粘度 $[\eta_1]$ を求めた。次に標準メタクリル酸メチル重合体の溶出時間に対する絶対分子量と極限粘度との積の関係を示す普遍校正曲線を用いて、測定対象の重合体の絶対分子量に対する極限粘度の関係を示す校正曲線を求め、この校正曲線を用いて分子量 M_z 値に対応する極限粘度 $[\eta_1]$ を求めた。 $[\eta_1]$ および $[\eta_2]$ を用いて前述の[数1]から B_z を求め、次いで前述の[数2]から $M_z b$ を算出した。

(4) ゲル分率 : アセトン100重量部に対し、重合体を3重量部分散させた後、遠心分離(10000rpmで

10

20

30

40

50

5分間)し、上澄み液を除去し乾燥させた不溶分の重量をアセトンに分散させる前の重合体重量で割り、ゲル分率を求めた。

(5) 樹脂板表面温度：接触型温度計(芝浦電子製作所製TD-150)により樹脂表面温度を測定した。

(6) 熱変形温度(Th)：ASTM D-648に準拠して測定した。

(7) 曲げ強度：ASTM-D790 に準拠して測定した(kgf/cm²)。

(8) Izod衝撃強度：ASTM-D256 に準拠してノッチ付き 10 で測定した(kgf・cm/cm)

(9) 加熱収縮率：得られたシートを10cm×10cmに切り出し、Th+50℃のオーブンで1時間加熱した後にMD方向の長さを測定し、加熱前との比を加熱収縮率とした。

(10) 突上げ成形：30cm×20cmの押出板を遠赤外線ヒーター(坂口電熱製)で表面温度を170℃まで加熱し、突上げ成形機(大阪板機製作所TF-300型、突上げ面積10cm×5cm、突上げ高さ10cm)を用いて、図1に示すような成形品を得た。

(11) 板厚測定：突上げ成形品の図1に示すポイントAおよびB、Cにおける板厚を超音波厚み計(PANAMETRICS社製 ULTRASONIC GAGE MODEL5222)により測定した。A点およびB点はそれぞれ頂部における長辺部及び短辺部の中央部より4.5cm下の部分、C点は頂部の中心である。

【0053】実施例で用いた各種単量体、連鎖移動剤の

略称は以下の通り。

・DDSH：n-ドデシルメルカプタン

・HDA：1,6-ヘキサジオールジアクリレート

【0054】実施例で使用した押出装置は以下の通りである。

・押出機：スクリー径40mm、一軸、田辺プラスチック(株)製

・Tダイ：幅220mm、リップ間隔4mm

・ロールユニット：径200mm、巾300mm、3本のポリシングロールで構成されている。

・ローラーテーブル：径50mm、巾350mm、熱媒加熱式3本を上記ロールから30cm、50cm、80cmの間隔に設置。

【0055】参考例1~4

「メタクリル酸メチル系重合体(B)の調製」200リットルのSUS製オートクレーブにメタクリル酸メチル96重量部に対し、アクリル酸メチル4重量部、ラウロイルパーオキサイド0.3重量部、n-ドデシルメルカプタン及び1,6-ヘキサジオールジアクリレートを[表1]に示す量、イオン交換水200重量部、ポリメタクリル酸ナトリウム1重量部を入れて混合し、窒素雰囲気下で加熱昇温して、80℃で重合を開始し、90分経過後さらに100℃で60分重合させた。重合後、洗浄、脱水、乾燥を行い、ビーズ状重合体を得た。得られた重合体を評価した。評価結果を[表1]に示す。

【0056】

【表1】

参考例 (重合体B)	1 (B1)	2 (B2)	3 (B3)	4 (B4)
アクリル酸メチル(%)	4	4	4	4
連鎖移動剤 種類	DDSH	DDSH	DDSH	DDSH
(重量部)	0.36	0.41	0.43	0.50
多官能単量体 種類	HDA	HDA	HDA	HDA
(重量部)	0.113	0.170	0.011	0.339
重量平均分子量 ×10 ³	150	267	97	154
還元粘度 (dl/g)	0.77	1.00	0.52	1.28
分岐点間分子量 ×10 ³	105	60	125	28
分子量30万以上(%) 実測値	11.0	23.4	0.0	36.5
上限	23.8	33.0	18.5	44.2
下限	5.8	15.0	0.48	26.2
ゲル分率 (%)	0.0	0.0	0.0	3.2

【0057】参考例5

「ゴム状重合体の(C)の調製」特公昭55-27576号公報の実施例3に記載の方法で3層構造の多層弾性体を得た。

【0058】参考例6、7

「高分子量のメタクリル酸メチル系重合体粒子および架

橋メタクリル酸メチル系重合体粒子(D)の調製」特開平5-155907号公報の実施例4に記載の方法で架橋メタクリル酸メチル系重合体粒子を得た(D1：メタクリル酸メチル96%/アクリル酸メチル4%共重合体。D₅₀=50μm、ゲル分率60%)。特開平6-41387号公報の実施例1(a)に記載の方法で高分子量のメタクリル酸

メチル系重合体粒子を得た。(D2:メタクリル酸メチル96%/アクリル酸エチル4%共重合体。D₅₀=0.15 μ m、コア部のMw:190万)

【0059】実施例1~5、比較例1~5

メタクリル系重合体(A)として、メタクリル樹脂ビーズ(メタクリル酸メチル/アクリル酸メチル=94/6、重量平均分子量12万)と参考例で製造したメタクリル系重合体(B)、ゴム状重合体(C)、高分子量ま

たは架橋メタクリル酸メチル系重合体粒子(D)を〔表2〕に示す量とをヘンシェルミキサーで混合して組成物を得た。この組成物を押出装置で樹脂温度265℃で熔融混練後、〔表2〕および〔表3〕に示す条件で押出板を得た。得られたシートの評価結果を〔表2〕および〔表3〕に示す。

【0060】

【表2】

実 施 例	1	2	3	4	5
重合体(A) 量(%)	45	15	37	31	34
重合体(B) 種類	B1	B2	B1	B1	B1
量(%)	25	75	55	45	30
重合体(C) 量(%)	30	10	8	12	6
重合体(D) 種類	-	-	-	D1	D2
量(%)	-	-	-	12	30
ロール 温度上 (℃)	98	100	95	100	100
中 (℃)	111	119	110	110	108
下 (℃)	114	122	113	114	110
Ts (℃)	107	115	106	108	104
冷却時間(sec)	30	37	20	23	4
最終ロール 速度(m/min)	0.42	0.42	0.42	0.42	0.80
引取りロール 速度(m/min)	0.39	0.39	0.39	0.39	0.74
板厚(mm)	3	3	3	3	1
熱変形温度 (℃)	97	100	100	99	101
曲げ強度 (Kgf/cm ²)	750	900	1050	1000	1000
Izod衝撃強度(kgf·cm/cm)	4.8	2.9	2.6	2.5	2.3
加熱収縮率(%)	5	7	5	5	22
成形品板厚(mm) A	1.71	1.41	1.39	1.36	0.48
B	1.30	1.39	1.38	1.32	0.45
C	2.86	2.85	2.79	2.38	0.70
A/B (TD/MD比)	1.32	1.01	1.01	1.03	1.07
A、B の薄い方/C (偏肉度)	0.45	0.49	0.49	0.55	0.64

【0061】

【表3】

比較例	1	2	3	4	5
重合体(A) 量(%)	-	100	60	29	34
重合体(B) 種類	B1	-	-	B4	B3
量(%)	100	-	-	50	30
重合体(C) 量(%)	-	-	40	6	-
重合体(D) 種類	-	-	-	D1	D1
量(%)	-	-	-	15	30
ロール 温度上 (°C)	100	100	95	100	100
中 (°C)	111	119	110	110	108
下 (°C)	114	122	113	114	110
T _s (°C)	107	115	106	108	104
冷却時間(sec)	18	37	30	19	2
最終ロール 速度(m/min)	0.42	0.42	0.42	0.42	0.80
引取りロール 速度(m/min)	0.39	0.39	0.39	0.39	0.74
板厚(mm)	3	3	3	3	1
熱変形温度 (°C)	103	100	94	102	103
曲げ強度 (Kgf/cm ²)	1150	1150	650	1100	1150
Izod衝撃強度(kgf·cm/cm)	1.6	1.7	6.1	1.7	1.7
加熱収縮率(%)	6	3	7	6	23
成形品板厚(mm) A	1.51	1.43	1.63	1.38	0.40
B	1.34	1.29	1.06	1.39	0.42
C	2.93	2.95	2.92	2.30	0.70
A/B (TD/MD比)	1.13	1.11	1.54	0.99	0.95
A、B の薄い方/C (偏肉度)	0.45	0.44	0.36	0.60	0.57

【図面の簡単な説明】

【図1】 実施例における突上げ成形品の形状を示す図である。

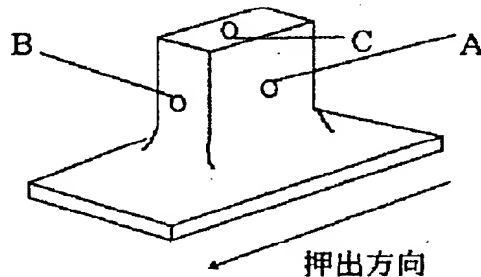
A 成形品の板厚の測定ポイント

B 成形品の板厚の測定ポイント

30 C 成形品の板厚の測定ポイント

【符号の説明】

【図1】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁶

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

C08L 33/10

LJB

B29D 7/00

C08L 21/00

LBK

51/04

LKY